

L2 ANSWER 3 OF 3, WPINDEX COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN
 AN 2002-760043 [82] WPINDEX
 DNC C2002-214924
 TI Continuous preparation of perfluoroalkyl iodide telomer comprises
 supplying perfluoroalkyl iodide telogen and tetrafluoroethylene taxogen to
 reactor containing metal catalyst.
 DC E16
 IN FUNAKOSHI, Y; MIKI, J
 PA (DAIK) DAIKIN IND LTD; (DAIK) DAIKIN KOGYO KK; (FUNA-I) FUNAKOSHI Y;
 (MIKI-I) MIKI J
 CYC 23
 PI WO 2002085823 A1 20021031 (200282)* JA 19 C07C017-278
 RW: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE TR
 W: CN US
 JP 2002316957 A 20021031 (200304) 7 C07C017-278 <--
 EP 1380557 A1 20040114 (200410) EN C07C017-278
 R: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR
 US 2004116753 A1 20040617 (200440) C07C017-266
 CN 1535258 A 20041006 (200506) C07C017-278
 ADT WO 2002085823 A1 WO 2002-JP3811 20020417; JP 2002316957 A JP 2001-118337
 20010417; EP 1380557 A1 EP 2002-720459 20020417, WO 2002-JP3811 20020417;
 US 2004116753 A1 WO 2002-JP3811 20020417, US 2003-473150 20031009; CN
 1535258 A CN 2002-808257 20020417
 FDT EP 1380557 A1 Based on WO 2002085823
 PRAI JP 2001-118337 20010417
 IC ICM C07C017-266; C07C017-278
 ICS B01J023-72; B01J023-825; B01J035-02; C07C019-16
 ICA C07B061-00
 AB WO 200285823 A UPAB: 20021220
 NOVELTY - Continuous preparation of perfluoroalkyl iodide telomer (II)
 comprises supplying perfluoroalkyl iodide (I) and tetrafluoroethylene to
 reactor at 60-160 deg. C under 0.1-5 MPa. The reactor is a pipe type
 reactor filled with a metal catalyst in the form of a globular metal
 powder or sintered metal.
 DETAILED DESCRIPTION - Continuous preparation of perfluoroalkyl
 iodide telomer of formula (II) comprises supplying perfluoroalkyl iodide
 of formula (I) as telogen and tetrafluoroethylene as taxogen to a reactor
 at 60-160 deg. C under 0.1-5 MPa. The reactor is a pipe type reactor
 filled with a metal catalyst in the form of a globular metal powder or
 sintered metal.
 RfI (I)
 Rf(CF2CF2)nI (II)
 Rf = 1-6C perfluoroalkyl; and
 n = 1-4.
 USE - Preparation of perfluoroalkyl iodide telomer.
 ADVANTAGE - The preparation is conducted at low temperature and gives
 a product of high purity (e.g. low levels of hydrogen-containing organic
 compounds).
 Dwg.0/0
 FS CPI
 FA AB; DCN
 MC CPI: E10-H03A3; N02-D; N03-G; N07-D01

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-316957

(P 2 0 0 2 - 3 1 6 9 5 7 A)

(43) 公開日 平成14年10月31日 (2002. 10. 31)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード (参考)
C07C 17/278		C07C 17/278	4H006
19/16		19/16	4H039
// C07B 61/00	300	C07B 61/00	300

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2001-118337 (P 2001-118337)	(71) 出願人	000002853 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番12号 梅田センタービル
(22) 出願日	平成13年 4 月17日 (2001. 4. 17)	(72) 発明者	船越 義郎 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内
		(72) 発明者	三木 淳 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内
		(74) 代理人	100065215 弁理士 三枝 英二 (外 6 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パーフルオロアルキルアイオダイドテロマーの連続製造方法

(57) 【要約】

【課題】 中鎖パーフルオロアルキルアイオダイドをテロメル化反応によって製造する方法であって、低温において連続的に効率よく製造でき、しかも水素含有有機化合物等の不純物の発生が少ない、工業的に有利な製造方法を提供する。

【解決手段】 球状金属粉末又は焼結金属からなる金属触媒を充填した管型反応器中に、テロゲンである一般式： $R_1 I$ (式中、 R_1 は、炭素数 1～6 のパーフルオロアルキル基を表す) で表されるパーフルオロアルキルアイオダイドと、タクソゲンであるテトラフルオロエチレンを連続的に供給し、温度 60～160℃、圧力 0.1～5 MPa でテロメル化反応を行うことを特徴とする一般式： $R_1 (CF_2 CF_2)_n I$ (式中、 R_1 は上記に同じであり、 n は 1～4 の整数である) で表されるパーフルオロアルキルアイオダイドの連続的製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】球状金属粉体又は焼結金属からなる金属触媒を充填した管型反応器中に、テロゲンである一般式： $R_I I$ （式中、 R_I は、炭素数1～6のパーフルオロアルキル基を表す）で表されるパーフルオロアルキルアイオダイドと、タクソゲンであるテトラフルオロエチレンを連続的に供給し、温度60～160℃、圧力0.1～5 MPa（ゲージ圧）でテロメル化反応を行うことを特徴とする一般式： $R_I (CF_2CF_2)_n I$ （式中、 R_I は上記に同じであり、 n は1～4の整数である）で表されるパーフルオロアルキルアイオダイドの連続的製造方法。

【請求項2】金属触媒が、平均粒径1～200 μm の球状金属粉体である請求項1に記載の方法。

【請求項3】金属触媒が、構成する金属成分の平均粒径が50 μm ～0.5 mmの焼結金属である請求項1に記載の方法。

【請求項4】管型反応器の反応空間が、長さ／直径＝5～1000である請求項1に記載の方法。

【請求項5】テロゲンであるパーフルオロアルキルアイオダイドに、タクソゲンであるテトラフルオロエチレンを溶解し、この溶液を反応装置へ連続的に供給してテロメル化反応を行わせることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項6】金属触媒が、銅金属、錫金属、若しくは銅を共触媒とする錫金属の球状金属粉体又は焼結金属である請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

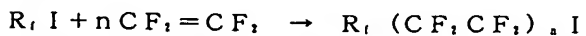
【発明の属する技術分野】本発明は、パーフルオロアルキルアイオダイドテロマーの連続的な製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】炭素数6～12程度のパーフルオロアルキルアイオダイドは界面活性剤の原料や、繊維の撥水撥油処理剤の原料として有用な化合物である。

【0003】該パーフルオロアルキルアイオダイドの製造方法としては、下記反応式に従って、テロメル化反応によって製造する方法が工業的に用いられている。

【0004】



（式中、 R_I は炭素数1～6の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基であり、 n は1～4の整数である）この反応は加熱によって進行することが知られており、例えば、ドイツ特許公告第1,443,517号には、管状の反応器内で250～800℃の温度において2 mm Hg～5気圧の圧力下に1時間以下の滞留時間で反応させる方法が開示されている。しかしながら、このような熱反応では、発生するパーフルオロアルキルラジカルの2量化したパーフルオロアルカンが多量に生成するという欠点がある。

【0005】また、特開平6-305995号公報には、300～360℃程度の高温で熱テロメル化反応を行う方法が記載されている。この方法では、副生成物としてテロマー同士が反応したパーフルオロアルカンやヨウ素が発生し、特に、ヨウ素の発生により反応器の腐食、配管等の詰まりなどが起こり易くなる。また、高温でタクソゲンであるテトラフルオロエチレンを導入するため、安全性の点でも問題がある。

【0006】一方、より低い温度でテロメル化反応を行なうために多数の触媒が開発されている。

【0007】例えば、イギリス特許第1,535,408号、米国特許第5,068,471号等には、フリーラジカル生成剤を使用してテロメル化反応を行う方法が記載されている。しかしながら、この反応においてはパーフルオロアルキルラジカルがフリーラジカル生成剤と反応して、 $R_I H$ （ R_I は炭素数1～6のパーフルオロアルキル基である）で表される水素含有有機化合物が副生成物として生じる。

【0008】テロメル化反応において不所望の長鎖テロマー（式： $R_I (CF_2CF_2)_n I$ において $n=5$ 以上の化合物）の生成を避けるために、原料テロゲン（ $R_I I$ ）の濃度を高くし、タクソゲン濃度を低くすることが一般的に行われる。それ故、所望の中鎖テロマー（式： $R_I (CF_2CF_2)_n I$ において $n=1\sim4$ の化合物）への転化率が低く、原料テロゲン $R_I I$ は蒸留によってリサイクルされている。

【0009】しかしながら、上記した副生成物である $R_I H$ は、原料の $R_I I$ との分離が困難であり、テロメル化反応を繰り返した場合には、テロゲン内に蓄積するために反応効率が低下するという問題がある。

【0010】"Preliminary Note"（Chen等、Journal of Fluorine Chemistry 36（1987）、第483～489頁）には、テロメル化反応の触媒として銅粉を使用することが記載されている。この反応は、80～100℃という低温で進行し、しかも高温でのテロメル化反応と比較して反応時間が短いという利点がある。

【0011】特開平8-239335号公報には、テロメル化反応の触媒として、亜鉛、マグネシウム、バナジウム、レニウム、ロジウム、ルテニウム、白金又は銀が記載されている。また、特開平8-239336号公報等には、銅を触媒とするテロメル化反応において、別の遷移金属からなる共触媒を用いる方法が記載されている。

【0012】しかしながら、上記した各種の触媒を用いる場合であっても、やはり触媒活性が不十分であり、 $n=4$ 以下の中鎖テロマーの選択性についても満足のいくものとはいえない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の主な目的は、中鎖パーフルオロアルキルアイオダイドをテロメル化反

応によって製造する方法であって、低温において連続的に効率よく製造でき、しかも水素含有有機化合物等の不純物の発生が少ない、工業的に有利な製造方法を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記した目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、球状金属粉体又は焼結金属からなる金属触媒を充填した管型反応器を用いて、原料としてのテロゲンとタクソゲンを供給してテロメル化反応を行う方法によれば、比較的低い反応温度によって、少ない不純物の発生量で短時間で効率よく中鎖テロマーを連続的に製造できることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

1. 球状金属粉体又は焼結金属からなる金属触媒を充填した管型反応器中に、テロゲンである一般式： R_nI

(式中、 R_n は、炭素数1～6のパーフルオロアルキル基を表す)で表されるパーフルオロアルキルアイオダイドと、タクソゲンであるテトラフルオロエチレンを連続的に供給し、温度60～160℃、圧力0.1～5MPa(ゲージ圧)でテロメル化反応を行うことを特徴とする一般式： $R_n(CF_2CF_2)_nI$ (式中、 R_n は上記に同じであり、 n は1～4の整数である)で表されるパーフルオロアルキルアイオダイドの連続的製造方法。

2. 金属触媒が、平均粒径1～200 μ mの球状金属粉体である上記項1に記載の方法。

3. 金属触媒が、構成する金属成分の平均粒径が50 μ m～0.5mmの焼結金属である上記項1に記載の方法。

4. 管型反応器の反応空間が、長さ/直径=5～100である上記項1に記載の方法。

5. テロゲンであるパーフルオロアルキルアイオダイドに、タクソゲンであるテトラフルオロエチレンを溶解し、この溶液を反応装置へ連続的に供給してテロメル化反応を行わせることを特徴とする上記項1に記載の方法。

6. 金属触媒が、銅金属、錫金属、若しくは銅を共触媒とする錫金属の球状金属粉体又は焼結金属である上記項1に記載の方法。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の製造方法は、テロゲンである一般式： R_nI (式中、 R_n は、炭素数1～6のパーフルオロアルキル基を表す)で表されるパーフルオロアルキルアイオダイドと、タクソゲンであるテトラフルオロエチレンとを反応させることによって、一般式： $R_n(CF_2CF_2)_nI$ (式中、 R_n は上記に同じであり、 n は1～4の整数である)で表されるパーフルオロアルキルアイオダイドを製造する方法である。

【0016】本発明の方法では、反応装置として、球状金属粉体又は焼結金属からなる触媒金属を充填した管型反応器を用い、この反応器に、テロゲンである一般式：

R_nI で表されるパーフルオロアルキルアイオダイドとタクソゲンであるテトラフルオロエチレンを連続的に供給してテロメル化反応を行う。

【0017】本発明で用いる管型反応器は、円筒状の細長い反応空間を有するものであり、好ましくは、長さ/内径=5～1000程度、より好ましくは、長さ/内径=10～200程度のものを用いればよい。管型反応器の反応空間の断面積については、特に限定的ではないが、一般的には、1～100cm²程度の断面積の自由通過断面とすればよい。管型反応器の直径が大きすぎる場合には、反応管内に反応熱が蓄積されてテロメル化反応の制御が困難となり、原料供給速度が速すぎると、未反応のタクソゲンを生じ易くなるので好ましくない。管型反応器の材質については、特に限定的ではないが、例えば、ステンレス、銅、ハステロイ、ガラスライニング等とすればよい。

【0018】管型反応器に充填する触媒としては、球状金属粉体又は焼結金属を用いる。球状金属粉体の場合には、平均粒径は、1～200 μ m程度であることが好ましく、10～45 μ m程度であることがより好ましい。焼結金属の場合には、焼結金属に用いる金属粒子の平均粒径は、好ましくは1 μ m～0.5mm程度、より好ましくは100 μ m～0.1mm程度とすればよい。焼結金属の形状については、特に限定的ではないが、大きすぎると金属としての充填量が減少するので、通常は、直径1～20mm程度、長さ1～100mm程度の棒状体とすればよい。

【0019】上記した形状の球状金属粉体又は焼結金属ではなく、例えば、フレーク状、電解粉状等の金属触媒を用いる場合には、テロメル化反応中に触媒の圧搾現象が生じ、管型反応器の原料供給口に高い圧力が発生して、原料の供給が困難となり易いので好ましくない。

【0020】金属触媒の種類としては、上記したテロメル化反応に実質的に触媒作用を示す金属であれば特に限定はない。この様な金属としては、例えば、銅、錫、亜鉛、マグネシウム、バナジウム、レニウム、ロジウム、ルテニウム、白金、銀、これらの金属同士の合金、これらの金属の混合物等を用いることができ、またはこれらの金属に遷移金属を少量添加した合金などを用いることもできる。遷移金属としては、それ自身は触媒作用を示さないか、触媒作用が非常に小さい金属を用いることができ、例えば、鉄、ニッケル、クロム、モリブデン、タングステン、チタン等を用いることができる。

【0021】特に、銅、錫、又は銅を共触媒とする錫を触媒として用いる場合には、触媒活性及び中鎖テロマーの選択性が良好になる。また、特に、銅を共触媒とする錫の場合には、銅を単独で用いる場合より低コストであり、しかも、銅-錫合金は銅単体よりも融点が低いため焼結体に加工し易いという利点がある。銅を共触媒とする錫については、錫粉と銅粉の混合物、銅-銅合金等

を用いることができる。錫と銅はいずれもテロメリ化反応の触媒として用いることができるので、両者の割合は、任意に決めることができる。例えば、市販されている成形性、焼結性に優れ、強度が高い青銅粉、銅90mass%、錫10mass%合金も使用できる。

【0022】本発明の製造方法では、例えば、テロゲンであるパーフルオロアルキルアイオダイドに、タクソゲンであるテトラフルオロエチレンを溶解し、この溶液を反応器の導入口から供給して、反応管内部に充填した金属触媒に該溶液を接触させることによって、テロメル化反応を連続的に進行させることができる。この反応は、液一固の2相の反応系であり、テロメル化反応により生成するテロマーは、反応器内部で液体であり、管型反応器の出口付近でフィルター等によって金属触媒と固液分離して反応器外部へ流出させることができる。

【0023】原料として用いるテロゲンは、上記一般式： R_nI で表されるものであり、具体例としては、2-ヨードパーフルオロプロパン、1-ヨードパーフルオロエタン、1-ヨードパーフルオロブタン、1-ヨードパーフルオロヘキサン等を挙げることができる。これらのテロゲンは、一種単独又は二種以上混合して用いることができる。

【0024】これらの内で、1-ヨードパーフルオロブタン及び1-ヨードパーフルオロヘキサンを用いる場合には、1-ヨードパーフルオロエタンを用いる場合よりも、反応速度が、それぞれ約1.4倍及び約3.0倍速くなる。それゆえ、本発明では、これらの低級テロマーを単独又は混合して用いることができる。

【0025】反応温度は、60~160℃程度とすることが好ましく、100~140℃程度とすることがより好ましい。反応温度が低すぎる場合には、充分な反応速度を得ることができないので好ましくない。一方、反応温度が上記範囲を上回る場合には、テロメル化反応は進行するが、安全面での危険性やコストが増大することになる。

【0026】反応時の圧力は、0.1~5MPa（ゲージ圧）程度とすることが好ましい。これを下回る圧力でも反応は進行するが、空時収率が低下するので好ましくない。また、反応圧力が上記範囲を上回る場合には、テロメル化反応は進行するが、安全面での危険性やコストが増大することになる。

【0027】本発明の製造方法では、テロゲン及びタク

ソゲンの導入速度や反応液の流出速度、触媒の使用量などは、予備実験により容易に求めることができる。

【0028】テロゲンとタクソゲンの割合、接触時間等は、使用する原料の種類、混合比、反応時間等により異なるため一概に述べることはできないが、テトラフルオロエチレン濃度（テトラフルオロエチレン／（テトラフルオロエチレン+テロゲン））は、1~15mol%程度、触媒との接触時間は、10秒~9分程度の範囲で好ましい結果を得ることができる。

【0029】本発明の製造方法によれば、金属触媒の循環再利用のための煩雑な操作を必要とせず、テロゲン、タクソゲンの導入量を調整することによって、長鎖テロマーの生成を抑え、所望の中鎖テロマー（ $n=1\sim5$ ）の選択率を容易に向上させることができる。また、反応器から流出した反応液は、金属触媒を含有しないので、金属触媒を分離回収することなくそのまま蒸留等を行うことによって容易に目的物を単離することができる。

【0030】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、比較的低い反応温度で、目的物である中鎖のテロマーを連続的に効率よく製造できる。このため、本発明方法は、工業的に有利な中鎖テロマーの製造方法である。

【0031】

【実施例】以下、実施例を示して本発明を更に詳細に説明する。

【0032】実施例1

球状銅粉（三井金属社製、粒径330メッシュ以下）46gを充填した外径3/8インチのステンレス管を反応管として用い、テトラフルオロエチレン（TFE）をパーフルオロエチルアイオダイドに溶解した原料溶液（テトラフルオロエチレン濃度（TFE／（テロゲン+TFE））=4.25mol%）を該ステンレス管に連続的に供給して、反応圧力3MPa（ゲージ圧）、原料供給速度9.0ml/分でテロメル化反応を行った。反応温度は60~120℃とした。

【0033】ステンレス管から流出した反応液を冷却して、ガスクロマトグラフィーによって組成を分析した。結果を下記表1に示す。

【0034】

【表1】

7

反応温度 (℃)	生成物分布 (mol %)						TFE 転化率 (%)
	n 値 (C ₂ F ₅ (CF ₂ CF ₂) _n I)						
	0	1	2	3	4	4 以上	
60	99.66	0.25	0.056	0.0163	0.0068	0.0109	17.59
80	99.7	0.25	0.029	0.0091	0.0036	0.0083	21.59
100	99.56	0.37	0.049	0.012	0.0041	0.0049	28.36
120	99.34	0.55	0.084	0.020	0.0047	0.0213	47.55
140	98.87	0.94	0.15	0.029	0.0054	0.0056	59.7

8

【0035】実施例2

球状銅粉（三井金属社製、粒径330メッシュ以下）46gを充填した外径3/8インチのステンレス管を反応管として用い、テトラフルオロエチレン（TFE）をパーフルオロエチルアイオダイドに溶解した原料溶液（テトラフルオロエチレン濃度4.25mol%）を該ステンレス管に連続的に供給して、反応圧力3MPa（ゲージ圧）、反応温度120℃、反応体積4mlでテロメル

化反応を行った。原料の供給速度は、1.4ml/分、4.4ml/分又は9ml/分とした。

【0036】ステンレス管から流出した反応液を冷却して、ガスクロマトグラフィーによって組成を分析した。結果を下記表2に示す。

【0037】

【表2】

原料供給 速度 (ml/分)	生成物分布 (mol%)						TFE 転化率 (%)
	n 値 (C ₂ F ₅ (CF ₂ CF ₂) _n I)						
	0	1	2	3	4	4 以上	
1.4	83.11	14.89	1.66	0.27	0.059	0.011	99.89
4.4	84.32	13.34	1.84	0.39	0.087	0.413	80.14
9.0	99.34	0.55	0.084	0.020	0.0047	0.0213	47.55

【0038】実施例3

球状銅粉（三井金属社製、粒径330メッシュ以下）18gを充填した外径3/8インチのステンレス管を反応管として用い、テトラフルオロエチレン（TFE）をパーフルオロエチルアイオダイドに溶解した原料溶液を該 30 ステンレス管に連続的に供給して、反応圧力4.5MPa（ゲージ圧）、原料供給速度4.4ml/分、反応温度120℃でテロメル化反応を行った。原料溶液中のテ

トラフルオロエチレン濃度は、3.03mol%、7.06mol%、8.42mol%又は11.35mol%とした。

【0039】ステンレス管から流出した反応液を冷却して、ガスクロマトグラフィーによって組成を分析した。結果を下記表3に示す。

【0040】

【表3】

テトラフル エチレン濃度 (mol %)	生成物分布 (mol %)						TFE 転化率 (%)
	n 値 (C ₂ F ₅ (CF ₂ CF ₂) _n I)						
	0	1	2	3	4	4 以上	
3.03	99.71	0.27	0.028	0.002	—	—	10.54
7.06	98.32	1.29	0.3	0.07	0.02	—	28.68
8.42	97.74	1.65	0.44	0.12	0.03	0.02	33.37
11.35	96.47	2.37	0.75	0.26	0.09	0.06	41.25

【0041】実施例4

球状銅粉（三井金属社製、粒径330メッシュ以下）18gを充填した外径3/8インチのステンレス管を反応管として用い、タクソゲンとしてのテトラフルオロエチレン（TFE）を、テロゲンとしてのパーフルオロエチルアイオダイド、パーフルオロブチルアイオダイド又はパーフルオロヘキシルアイオダイドに溶解した原料溶液（テトラフルオロエチレン濃度3.14mol%）を該 50

ステンレス管に連続的に供給して、反応圧力4.5MPa（ゲージ圧）、原料供給速度8.3ml/分、反応温度120℃でテロメル化反応を行った。

【0042】ステンレス管から流出した反応液を冷却して、ガスクロマトグラフィーによって組成を分析した。結果を下記表4に示す。

【0043】

【表4】

原料 TFE n 値 * 1)	生成物分布 (mol %)						TFE 消失速度 * 2)
	n 値 (C ₂ F ₅ (CF ₂ CF ₂) _n I)						
	0	1	2	3	4	5	
0	99.62	0.34	0.042	0.0046	—	—	0.000665
1	—	99.62	0.35	0.029	—	—	0.000922
2	—	—	98.71	1.16	0.11	0.013	0.00194

* 1) 式: C₂F₅ (CF₂CF₂)_nI における n 値

* 2) 原料 TFE 1mol 当たりの TFE の消失速度 (秒⁻¹mol⁻¹)

【0044】実施例 5

金属触媒として、球状銅粉（福田箔粉工業（株）社製、平均粒径 100 μm）63.9 g、球状銅-錫合金（銅 90mass%、錫 10mass%）（福田金属箔粉工業（株）社製、平均粒径 200 μm）59.4 g 又は錫粉（キシダ化学（株）社製、平均粒径 75 μm）28.4 g を用い、これを外径 3/8 インチのステンレス管に充填した。

【0045】原料溶液としては、テトラフルオロエチレン (TFE) をパーフルオロエチルアイオダイドに溶解 20 した溶液（テトラフルオロエチレン濃度 9.4 mol

%）を用い、これを上記ステンレス管に連続的に供給して、反応圧力 3.0 MPa（ゲージ圧）、原料供給速度 2.0 ml/分、反応温度 120℃ でテロメル化反応を行った。

【0046】ステンレス管から流出した反応液を冷却して、ガスクロマトグラフィーによって組成を分析した。金属触媒の表面積は、湯浅アイオニクス社製の表面積測定器を用いて測定した。

【0047】結果を下記表 5 に示す。

【0048】

【表 5】

触媒			TFE 転化率 (%)	TFE 減少 速度 mol/s	触媒表面 1m ² 当 りの TFE 減少速 度 (mol/s · m ²)
種類	使用量 (g)	表面積 (m ² /g)			
銅-錫合金	59.44	0.012	24.5	0.0028	3.93E-03
銅粉	63.88	0.044	40.6	0.006	2.13E-03
錫粉	28.36	0.191	93.5	0.0132	2.44E-03

【0049】実施例 6

球状銅粉の焼結金属（直径 1mm、長さ 10mm）11.8 g を充填した外径 6/8 インチのステンレス管を反応管として用い、テトラフルオロエチレン (TFE) をパーフルオロエチルアイオダイドに溶解した原料溶液（テトラフルオロエチレン濃度 10 mol %）を該ステンレス管に連続的に供給して、反応圧力 4.5 MPa（ゲ

ジ圧）、反応温度 120℃、原料供給速度 2 ml/分、3 ml/分又は 5 ml/分でテロメル化反応を行った。

【0050】ステンレス管から流出した反応液を冷却して、ガスクロマトグラフィーによって組成を分析した。結果を下記表 6 に示す。

【0051】

【表 6】

原料供給 速度 (ml / 分)	生成物分布 (mol %)						TFE 転化率 (%)
	n 値 (C ₂ F ₅ (CF ₂ CF ₂) _n I)						
	0	1	2	3	4	4 以上	
2	97.65	1.62	0.48	0.16	0.04	0.04	60.4
3	98.55	1	0.3	0.1	0.03	0.02	28.9
5	99.93	0.49	0.14	0.04	—	—	1.45

【0052】実施例 7

球状銅粉（三井金属社製、粒径 330 メッシュ以下）18.4 g を充填した外径 6/8 インチのステンレス管を反応管として用い、テトラフルオロエチレン (TFE) をパーフルオロエチルアイオダイドに溶解した原料溶液（テトラフルオロエチレン濃度 10 mol %）を該ステンレス管に連続的に供給して、反応圧力 4.5 MPa

ml/分でテロメル化反応を行った。

【0053】ステンレス管から流出した反応液を冷却して、ガスクロマトグラフィーによって組成を分析した。結果を下記表 7 に示す。

【0054】比較例 1

攪拌機を有する 230 ml のステンレス製加圧式攪拌槽型反応器に 1-ヨードパーフルオロエタン 400 g と球状銅粉（三井金属社製、粒径 330 メッシュ以下）18

（ゲージ圧）、反応温度 120℃、原料供給速度 4.2 50

4 gを充填した。テトラフルオロエチレン (TFE) を
 パーフルオロエチルアイオダイドに溶解した原料溶液
 (テトラフルオロエチレン濃度10mol%)を上記し
 た攪拌槽型反応器に供給して、反応圧力1.9MPa
 (ゲージ圧)、反応温度120℃、原料供給速度2.3
 ml/分で連続的にテロメル化反応を行った。

【0055】得られた反応液を冷却して、ガスクロマト
 グラフィーによって組成を分析した。結果を下記表7に
 示す。

【0056】

【表7】

	反 応 器	T F E (mol %)	反 応 時 間 (分)	生 成 物 分 布 (m o l %)						T F E 転 化 率 (%)
				n 値 (C ₂ F ₆ (C F ₂ C F ₂) _n I)						
				0	1	2	3	4	5	
実施例 7	管状型	10	8.3	93.15	5.5	0.97	0.26	0.069	0.048	93.8
比較例 1	槽型	10.3	100	94.13	4.49	1.03	0.26	0.06	0.03	92.3

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC21 BA05 BA11 BA85
 BC10 BC11 BD21 BD80 BD81
 EA02
 4H039 CA19 CF10

BEST AVAILABLE COPY